(54) MARKING COMPOSITION

(11) 5-229257 (A) (43) 7.9.1993

(21) Appl. No. 4-69991 (22) 21.2.1992

(71) NIPPON KAYAKU CO LTD (72) HARUKI NIIMOTO(3)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. B41M5/26,B41M5/00

PURPOSE: To obtain a marking compsn. capable of developing a sharp white

color by the irradiation with a laser beam.

CONSTITUTION: A marking compsn. contains an ultraviolet-curable resin, 5-100% by wt. of the ultraviolet-curable resin of aluminum hydroxide and 10-100% by wt. of the ultraviolet curable resin of fine particles with an average particle size of  $20\mu m$  or less of a tetrafluoroethylene resin.

#### (54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

(11) 5-229258 (A) (43) 7.9.1993

(21) Appl. No. 3-70291 (22) 12.3.1991

(71) HISANKABUTSU GLASS KENKYU KAIHATSU K.K.

(72) JUN WATANABE(4)

(51) Int. Cl5. B41M5/26,G11B7/24

PURPOSE: To obtain a rapid erasable optical data recording medium by laminating a recording membrane composed of a compd. wherein a part of Sb of a Ge-Sb-Te ternary eutectic compsn. Ge15Sb61.5Te23.5 is substituted with Bi on ~

CONSTITUTION: A recording film is provided on a support composed of glass using a sputtering target having a compsn. of Ge<sub>15</sub>(±2)Te<sub>25.5</sub>(±2)Sb/Bi<sub>61.5</sub>(±5). Next, a protective film composed of a ZnS-SiO2, mixture is laminated on the recording film by sputtering to obtain an optical data recording medium. The obtained optical data recording medium is irradiated with laser beam to form a recording pit with a diameter of about  $0.6\mu m$  and, thereafter, the erasure of recording is performed. Whereupon, the recording film can be erased by laser beam with a wavelength of 350ns or less and an erasing time is also shortened. The suitable content of Bi in the recording film is 3-10.5 at % and, since the ratio of Sb limited in its crystallizing speed is reduced in this Bi substitution system and a phase dividing an Sb crystal increases, the crystallizing speed of Sb becomes fast.

## (54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

(11) 5-229259 (A) (43) 7.9.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 3-70292 (22) 12.3.1991

(71) HISANKABUTSU GLASS KENKYU KAIHATSU K.K.

(72) JUN WATANABE(3)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. B41M5/26,G11B7/24

PURPOSE: To obtain an optical data recording medium shortened in its erasing time by providing a recording membrane wherein at least one kind of an element among Ga and Pb is added to a ternary eutectic compsn. Ge15(±2)

 $Sb_{61.5}(\pm 2)Te_{23.5}(\pm 2)$  on a support.

CONSTITUTION: An optical data recording medium is obtained by laminating a recording membrane wherein at least one kind of an element among Ga and Pb is added to a ternary eutectic compsn.  $Ge_{15}(\pm 2)Sb_{61.5}(\pm 2)Te_{23.5}(\pm 2)$ on a support composed of glass and pref. contains 0.5-12.3at% of Ga+Pb per 100at% of  $Ge_{15}(\pm 2)Sb_{61.5}(\pm 2)Te_{23.5}(\pm 2)$ . When the Ge-Sb-Te ternary eutectic compsn. Ge15Sb51.5Te23.5 is doped with at least one kind of an element among Ga and Pb, said element becomes a crystal nucleus to make it possible to increase a crystallizing speed. Further, an erasing time becomes sufficiently short.

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平5-229258

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ		技術表示箇所
B 4 1 M	5/26					·
G 1 1 B	7/24	5 1 1	7215-5D			
			8305-2H	B 4 1 M	5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 3 頁)

	,	
(21)出願番号	特願平3-70291	(71)出願人 000235521
		非酸化物ガラス研究開発株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)3月12日	神奈川県南足柄市岩原668番地
		(72)発明者 渡辺 準
		神奈川県小田原市早川2-4-6 シャト
		ル <b>202</b> 号
		(72)発明者 田尻 善親
		神奈川県小田原市早川2-4-6 シャト
		ル401号
		(72)発明者 宮園 泰
		神奈川県小田原市曽比3220-1 サンハイ
		ツ202号
		(74)代理人 弁理士 朝倉 正幸
		最終頁に続く
		取於具に称い

### (54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

## (57)【要約】

【目的】 高速消去が可能な光情報記録媒体を提供す る。

【構成】 Ge15Te23.5Sb61.5のSbの一部をBi 置換した記録膜を有する光情報記録媒体。

【効果】 この系で結晶化速度が律速となっているSb の一部をBi置換することによりSbの結晶が分断され るため消去時間が短縮される。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ge, Sb, Teの3元系の共晶組成Ge15(±2) Sb61.5(±2) Te23.5(±2) において、Sbの一部をBiで置換した記録薄膜を有することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 Biが3~10.5at%含有することを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明はレーザ光の光パルスを照 10 射することにより情報信号を記録する光記録媒体に関す るものである。

#### [0002]

【従来の技術】非晶質を結晶質との相変化が可逆的に行 われる記録材料は、その非晶質相と結晶相とのレーザー 光の反射率が異なることを利用して情報の記録を行う。 即ち、初期状態として結晶状態となっている記録層にレ 一ザ―光を照射すると、該当する照射部は急熱急冷され ることにより非晶質状態に変化し、非照射部とは反射率 の異なるピットが形成される (記録)。 さらに、記録層 に形成されたピットに記録時よりも弱いレーザー光を照 射すると、該当する照射部は穏やかに加熱冷却され非晶 質状態のピットは初期状態である結晶状態に戻る(消 去)。これらの、非晶質相と結晶相との間の相転移が可 逆的に行える、言い換えれば、記録と消去が可逆的に行 える書換え可能な記録材料としては、例えば、Ge-S b-Te (例えば、特開昭63-228433等) が報告されて いる。これらの記録材料をプラスチック製の基板あるい はガラス製の基板上に、直接または下地層を介して所定 の厚さの薄膜を成膜し、その上に保護層、さらに場合に よっては反射層を積層して光記憶媒体の基本構成として いる。ここで用いられている下地層および保護層にはS i O<sub>2</sub>, ZnS, Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub>, AlN, Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 等の 誘電体膜やそれらの混合物、例えばZnSとSiO2の 組合せ等がある。また、反射層としてはAu, Al, N i-Cr等の金属や合金が用いられている。これらの成 膜方法としては、蒸着法、EB蒸着法、スパッタリング 法等が用いられている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】情報社会の発達に伴い、これまで以上に情報伝達の高速化および記録情報保持の信頼性が要求されるようになってきている。ここで、Ge-Sb-Teの3元系の共晶組成 $Ge_{15}Sb$  $_{51.5}Te_{23.5}$ は 200 で以上の結晶化温度を有し、さらに、該組成の記録消去の繰返し寿命は $10^{\circ}$  回以上である。しかし、消去時間は400ns程度で必ずしも高速消去に十分であるとは言えない。本発明は高速消去が可能な\*

-\* 光情報記録媒体を提供することを目的とする。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の書換え可能な光情報記録媒体は、Ge-Sb-Teの3元系の共晶組成 $Ge_{15}Sb_{61.5}Te_{22.5}$ において、Sbの一部をBiで置換したことを特徴とする。記録膜の組成は、成膜条件などの実験誤差のため±2at%程度ずれることがあるが、その場合にも上記目的を達成できる。

#### [0005]

【作用】Ge-Sb-Teの3元系の共晶組成 $Ge_{15}Sb_{51.5}Te_{23.5}$ において、Sbの一部がBi置換されると、この系で結晶化速度が律速となっているSbの割合が減ったこと、およびSbの結晶を分断する相が増えたため結晶化速度が速くなったものと考えられる。Bi < 3 at%では消去時間を短縮する効果がなく、Bi > 10.5 at%では結晶化開始温度が 150 元未満となり記録保存の耐久性に十分とは言えない。

#### [0006]

【実施例1】以下に本発明の実施例を示す。記録膜、保 護膜等の成膜はRFマグネトロスパッタリングによって 行った。洗浄されたガラス片に、Ge<sub>15</sub>Te<sub>23.5</sub> (Sb /Bi) 61.5の組成のスパッタリングターゲットを用い て、Ar=3mTorrを導入してRFパワ-50Wで膜厚約 80nmの記録膜を成膜した。次いで、膜厚約150 nmの Z n S-SiO2 混合物による保護膜を積層成膜した。この 試料を窒素雰囲気中、温度 240℃で約30分間加熱し初期 結晶化した。あるいは、連続光または1KHzのパルス 光で記録消去特性評価領域をレーザーアニールして初期 結晶化した。各試料について、パルス幅30ns、波長830 nmのレーザー光により直径約 0.6μmの記録ピットを成 形し、その記録ピットを消去することができる消去パル ス幅(消去時間)および記録消去の繰返し寿命を調べ た。その結果を第1表に示した。この結果により明らか なように、Ge15Sb51.5Te23.5のSbの一部をBi 置換した記録膜は350 ns以下で消去可能であり、消去時 間は明らかに短縮された。

【0007】次に、結晶化開始温度を熱分析(DSC)によって調べた。熱分析の際の昇温速度は毎分 $10^{\circ}$ である。その結果を第1表に示した。この結果より明らかなように本発明の $Ge_{15}Sb_{51.5}Te_{23.5}$ のSbの一部をBi置換した薄膜の結晶化開始温度は、 $Bi=3\sim10.5$  at%において  $150^{\circ}$  を越えていた。ところで、記録膜の組成は、成膜条件などの実験誤差のため±2 at%程度ずれる場合があり、その場合( $Ge_{15\pm2}$  ( $Sb/B_{i}$ )  $61.5\pm2$   $Te_{23.5}\pm2$ )も同様の結果が得られた。

#### 第1表

記録膜組成(at%) 消去時間(ns) 繰返し寿命(回) 結晶化開始温度(℃) Bi含有量 50

3				4
0		4 0 0	1 06	2 2 5
3.	0	3 5 0	1 06	2 1 3
5.	5	3 0 0	1 06	185
5.	7	2 5 0	1 06	192
8.	0	2 5 0	1 06	172
10.	5	2 5 0	1 0 5	150
15.	0	2 5 0	1 04	1 1 5

## [0008]

【比較例】消去時間および結晶化開始温度の比較例として、Bi置換なしのGe<sub>15</sub>Sb<sub>61.5</sub>Te<sub>23.5</sub>及びBi含有量が15at%のGe<sub>15</sub>Sb<sub>46.5</sub>Bi<sub>15</sub>Te<sub>23.5</sub>の記録膜のデータを第1表に示した。評価条件は実施例と同様である。

\* [0009]

【発明の効果】以上のように、本発明によるGe-Sb 10 - Te3元系の非晶組成Ge<sub>15</sub>Sb<sub>61.5</sub>Te<sub>23.5</sub>のSb の一部をBi置換した記録層を有する光情報記録媒体 は、消去時間が十分に速いものである。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 修治

※ (72) 発明者 山岸 隆司

神奈川県小田原市蓮生寺470-169 西山マ

兵庫県伊丹市南野飛田1006-25

ンション101号

**※**20